PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62007748 A

(43) Date of publication of application: 14 . 01 . 87

(51) Int. Cl

C08K 3/22

A01N 25/08

A01N 59/16

C01B 33/28

C08K 3/34

C08K 9/06

C09C 1/28

(21) Application number: 60148775

(71) Applicant:

KANEBO LTD HAGIWARA

GEKEN:KK

(22) Date of filing: 04 . 07 . 85

(72) Inventor:

HAGIWARA ZENJI KURHARA YASUO ANDO SATOSHI NOHARA SABURO

(54) MOISTUREPROOF ANTIFUNGAL ZEOLITE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition with hygroscopicity inherent in zeolite suppressed, suitable as additives to polymeric materials, by coating a fluororesin on the surface of activated zeolite having antifungal metal.

CONSTITUTION: Either natural or synthetic zeolibe with a molar ratio: $8iO_2/Al_2$ $O_3^{*1}.5$ (e.g., enalycime, A-type

zeoibb) is immersed in an equeous solution of antifungal metal (e.g., Ag, Cu, Zn) ion to perform ion exchange to prepare activated zeoibe containing the antifungal metal. The resulting zeoibe is impregnated at *80°C with either fluororesin coating agent or its solution followed by separation of the solid phase from the liquid phase, the resultant zeoibe phase being heated to *50°C to expel the residual solvent, thus obtaining the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本 国 特 許 庁 (JP)

① 特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-7748

<pre>⑤Int Cl.⁴</pre>	識別記号	庁內整理番号		43公開	四和62年(198	87)1月14日
C 08 K 3/22 A 01 N 25/08 59/16	CAG	6845-4 J 7215-4 H 7144-4 H				
C 01 B 33/28 C 08 K 3/34 9/06	CAG CAG	Z - 6750-4G 6845-4J 6845-4J		4. 44. 15	She fill on Will on	(4)
C 09 C 1/28		7102-4 J	審査請求	未請求	発明の数 2	(全7頁)

69発明の名称 防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

> 创特 頭 昭60-145775

願 昭60(1985)7月4日 ❷出

草津市橋岡町3番地の2 萩原 善 次 母 明 者

栗 原 靖 夫 名古屋市瑞穂区豊岡通3丁目35番地 ⑦発 明 者

大阪市城東区鴫野西5の1の2の604 砂発 明 者 安 E2 西宮市高座町13番10号 三郎 原

⑦発 明 野 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号 ①出 願

株式会社萩原技研 草津市橘岡町3番地の2 ①出 顋 弁理士 松井 光夫

1 発明の名称

防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物及び その製造方法

2 特許請求の範囲

②代 理 人

- I. 抗菌性金属を有する活性化された天然また はゼオライト及びその表面上にコーティング されたフツ素系樹脂より成る防湿能を有する 抗菌性ゼオライト組成物。
- 2. ゼオライトが少くとも 1.5 の SiO2/Al2O3 モル比を持つ特許請求の範囲第1項記載の組 成物。
- 3. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、 ピスマス、カドミウム、クロム、コバルト、 ニッケルの群より選ばれた1種または2種以 上の金属である特許請求の範囲第1項又は第 2項に記載の租成物。
- 4. 抗菌性金属がゼオライトのイオン交換可能 な部分に保持されている特許請求の範囲第 1 ~ 3項のいずれか一つに記載の組成物。

- 5. 抗菌性金属を有する活性化された天然また は合成ゼオライトをフツ素系樹脂コーテイン ク剤又はその溶液で含浸処理した後、固相と 液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相 から碘存する溶媒を除去することにより防湿 能を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方
- 6. 含浸処理を 60 ℃以上の温度下で行い、溶 媒の除去を 50 で以上に加熱することにより 行う特許請求の範囲第5項記載の方法。
- 7. ゼオライトが粉末、粒状体又は予め成形さ れた成形体である特許請求の範囲無 5 項又は 第6項記載の方法。
- 8. 抗菌性金属を有する活性化された天然また は合成ゼオライトが、抗菌性金属イオンの溶 液によりゼオライトを含憂してイオン交換に より抗菌性金属を与えられたものである特許 請求の範囲第5~1項のいずれか一つに記載 の方法。
- 9. フッ素系樹脂と難燃性溶媒からなる溶液を

用いて含菱処理を用う特許請求の範囲第5~ 8項のいずれか一つに記載の方法。

- 10. ゼオライトが少くとも 1.5 の SiO2/Al2O3 モル比を持つ特許請求の範囲第 5 項~第 9 項 のいずれか一つに記載の方法。
- 11. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケルの群より選ばれた1種または2種以上の金属である特許請求の範囲第5~10項のいずれか一つに記載の方法。

3発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

る殺菌や抗菌能を高める効果があることが確認 されている。前記の高分子対として、ポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリスチレンポリほ化 ピニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポ リエステル、ポリピニルアルコール、ポリカー ポネート、ポリアセタール、 ABS 樹脂、アクリ ル樹脂、フッツ樹脂、ポリウレタンなどの熱可 塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリヤ樹脂、 メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポ キシ樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性合成高 分子、レーヨン、キュプラ、アセテート、トリ アセテートなどの再生または半合成高分子など が例示される。ところが上記の高分子体や機能 形成を目的とする有機高分子体(例えばナイロ ン 6、ナイロン 6 6、ポリ塩化ビニル、ポリエ チレンテレフタレート、ポリエチレンなど)及 びゴム組成物、顔料組成物に抗菌性セオライト の微粒子を添加し、これを均一に分散させる場 合に、抗菌性セポライト中に含有される水分が 均一分散を妨告したり、また前側の原因となっ

個性ゼオライト組成物及びそれの製造方法を提供するものである。

種々のゼオライトを熱的に活性化してその中 の結晶水を除去することにより、ゼオライト母 体に空間が形成され、ことで水分吸着や他のガ スの選択的吸着が行なわれることは公知の事実 である。からるゼオライトの吸着特性を利用し て、乾燥(除湿)、ガス精製、濃縮の分野でゼ オライトは広く利用されている。上述のゼオラ イトに抗菌性金属イオンを担持させた抗菌性ゼ オライト微粉末または微粒子はフイラーとして 各種の高分子体に添加された場合、高分子体に 抗菌能を付与し、また高分子体の性質や機能の 改善に著しい効果をもたらすことが判明してい る。 (特顧昭 58-7361 など)。 例えば抗菌性ゼ オライト微粉末は紙組成物、天然または合成の ゴム組成物、プラスチック組成物、ならびに顔 料組成物(非沈降性および艶消しピグメント) などに添加し均一に分散させた場合にカビに対 する抵抗性が大になり、また各種の細菌に対す

本発明の目的は前述の高分子体のほかに使用される活性化された各種の抗菌性ゼオライト微粉末又は成形体の吸湿能を抑制するための経済的な防湿化又は疎水化ないし撥水化のための技術を確立することにある。本発明者は上記を目的として抗菌性ゼオライトの防湿化に関する一連の試験を実施し得られた結果を鋭意検討した

ところフソ某系樹脂コーテイング削又はその形成でコーテイング処理して得た抗菌性ゼオライトが、上記問題点を解決された抗菌性ゼオライト組成物であることを見出し、本発明に到達した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーテイングされたフッ素系樹脂より成る防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物を提供する。

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は抗

本発明に於ては抗菌性の金属を含む天然ならびに合成セオライトの活性化品が使用されるが、これらの抗菌性ゼオライトの活性化は通常の加熱処理を常圧または減圧下に実施しませて、可能性を必要とより行なわれる。活性化型度は抗菌性セオライトの種類や構造により異なるが、通度質の場合、これの活性化は200~600 にの温度領域で行なわれる。本発明で使用される抗菌性金

上述のように本発明の防湿能を有する抗菌性セオライト組成物を加温下の処理で得ることが好ましい。即ち抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを疎水性のフッ素系樹脂又はその溶液中で 60 で以上の加温下で処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理

属を有する天然または合成ゼオライトの大部分は 220 ~ 500 ℃の温度領域での活性化化より水分は 1 %以下程度になる。

次に本発明で使用する抗菌性金属イオンの担待に適したゼナライトの種類について地域の 本発明に於てはシリカーアルミナのモル比 SiO2/AB2Oが少なくとも 1.5 である多孔質の天 然または合成ゼオライトが好ましく、 これで 多少の不純成分が含有されていても抗菌性ゼオ ライト組成物を調製する上には差し支えない。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構 造を有するアルミノシリケートであって、一般 には Al2O3 を基準にして M2n O·Al2O3 ·ySiO2 ・zH2Oで表わされる。Mはイオン交換可能な金 属イオンを表わし、通常は1価~2価の金属で あり、nはこの原子価に対応する。一方×およ びりはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、z は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、 組成、細孔径、比表面積などの異なる多くの種 類が知られているが、本発明で使用する抗菌性 金属イオンの担体としては、前述の如く、 SiO2/Al2O3 が 1.5 以上であり、細孔が発達し ており、且つ比表面積の大きなものが好ましい。 抗菌性の金属としては本発明では銀(1)、銅 (Ⅰ及びⅡ)、亜鉛(Ⅱ)、水銀(Ⅱ)、場(Ⅱ 及び N)、鉛 (Ⅱ)、ピスマス (Ⅱ)、カドミウム (Ⅱ)、 クロム (Ⅲ)、コパルト (Ⅱ)、ニッケル (Ⅱ)の群 より選ばれた1種または2種以上の金属が使用 されるが、これらの抗菌性金属のゼオライトへ の担持は上述の抗菌性金属イオンを含む溶液を

本発明でコーテイング用の素材として使用される抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属としては 記した抗菌性金属群より選ばれた 1 種生セオライト中の抗菌性金属の占める量は抗菌性セオライト中の抗菌性金属の占める量は抗菌性金属の 登異により、また使用目的により異なってくる。例えば、金属ーゼオライト(無水基準)中に占める金属の量は銀については 2 6 重量 % 以下が

既述した如く、本発明で抗菌性金属の担持に使用される $SiO_2/A\ell_2O_3$ のモル比が 1.5 以上のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン (Analcime: $SiO_2/A\ell_2O_3=3.6\sim5.6$)、チャパサイト

(Chabazite: $SiO_2/A\ell_2O_3 = 3.2 \sim 6.0 \pm 10.6.4 \sim 7.6$) クリノブチロライト (Clinoptilolite: SiO2/Al2O3 = 8.5 ~ 10.5), $x y + 1 + (Erionite: SiO_2/A\ell_2 O_3)$ = 5.8~7.4)、フォジャサイト (Faujasite: $SiO_2/A\ell_2O_3 = 4.2 \sim 4.6$), $\forall n \neq j \neq 1$ (Mordenite $SiO_2/A\ell_2O_3 = 8.3 \sim 10.0$), 7499741(Phillipsite:SiO2/Al2O3 = 2.6~4.4) などが使用 好適なものとして挙げられる。これらの典型的 な天然ゼオライトは本発明の抗菌性ゼオライト の調製に必要なゼオライト素材として好適であ る。一方合成ゼオライトの典型的なものとして は A 一型ゼオライト (SiO2/Al2O3 = 1.5~2.4)、 X - 型 ゼオライト (SiO2/Al2O3 = 2~3)、Y - 型 ゼオライト (SiO2/Al2O3=3~6)、モルデナイト (SiO2/Al2O3 = 9~10)、ハイシリカゼオライト (SiO2/Al2O3 > 20)などが挙げられ、これらの合 成ゼオライトは本発明の防湿能を有する抗菌性 ゼオライト組成物調製の一葉材として好適であ る。上例中、特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオ

特開昭 62-7748 (5)

ライト、ハインリカゼオライトおよび合成又は 天然のモルデナイトである。

次にコーティング剤として用いられるではコーティング剤として用いられるではコーティング法を詳細に説明する。前述した如く、本発明の防湿能を対剤を発明の防湿をおきるではせせオライト組成物を得るために好とは適当などは中の溶液として使用される。

本発明に好適な疎水性のフッ素系コーテイング剤の具体例としては住友スリーエム株式会社より市販されているフッ素アクリル酸エステル樹脂 (3 u r a d f c - 721 (海株: *** 度 0 9 0 c p s (25 °C)) となどが挙げられる。とれらは耐熱性も高く100 で於ても依然安定であるので本発明で実施する抗選性セオライトのコーテイング後の熱処理を行りためにも好適である。前者を希釈してコーティング用に使用する際の溶媒としては塩素系かよび石油系の溶媒、例えば1,1,1-トリクロルエタン(沸点40℃)が適当であり、また後者

次に本発明の実施の態様を実施例により説明 するが、本発明はその要旨を越えぬ限り本実施

例に限定されるものではない。

実施例1~5

本実施例はフッ素系樹脂のコーテイング剤液として住友スリーエム株式会社より市販されている JX-900 ならびに Fluorad (商標) FC-721、またはこれらコーテイング剤の希釈液(第1 表参照)を使用し、浸渍により本発明の防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物を製造する具体例を述べたものである。本例では FC-721 の希釈密媒としてフッ案系容媒の FC-77 が使用されー方 JX-900 の希釈密媒としては 1.1.1-トリクロルエタンが使用された。

抗菌性ゼオライトとしては下記の2種の微粉 末品が使用された。

NaAgCuZ : 平均粒子径 Dav = 4.6 m ; Ag = 2.39

%; Cu = 8.41%(110℃ 乾燥基準); Z = A - 型合成ゼオライトの母体

NaAgCuY: Dav = $1.16 \mu m$; Ag = 2.45 %; Cu = 8.34

%(110℃ 乾燥 酱油); Y=Y 一型合成

ゼオライトの母体

上記の2種の抗菌性ゼオライトの微粉末はコ ーティング試験に先行して減圧下に 320 ℃で 1.5 時間根焼(減圧下)されて活性化された。 次に活性化された抗菌性ゼオライトの微粉末 30g に対して第1妻に表示したコーテイング液 の 80ml を添加し、得られた場合物を約 30 分 間にわたりゆるやかに攪拌した。次に2相を分 難してから、ゼオライト相に対して第1表記載 の条件で熱処理を実施して、防湿能を有する抗 菌性ゼオライト組成物を最終的に得た。実施例 1 及び 2 ではコーテイング刺として FC-721 が 使用され、一方実施例 4 では JX-900 が使用さ れた。実施例3ではコーテイング液として FC-721/FC-77 混合希釈版 (FC-721=40%) が、 また実施例 5 では JX-900/1.1.1- トリノロルエ メン混合希釈版(JX-900=20^V4)が使用された。

突施例	コーティング液の	使用した抗 簡性ゼオラ イトの活性 化品の種類	コーテイング済み抗菌 性ゼオライトの熱処 理		
	TE API		温度	時間	
1	FC-721	NaAgCuY	120℃	10分間	
2	FC-721	NaAgCuY	80°C	10分間	
3	FC-721/FC-77	NaAgCuY	100℃	15分間	
4	JX-900	NaAgCuZ	100℃	20分間	
5	JX-900/1.1.1- トリクロルエタン JX-900 = 20 ^V /0	NaAgCuZ	75°C	15分間	

実施例1~3で得られた防湿能を有する抗菌 性ゼオライト組成物の吸湿試験を温度 22°元 2℃ 相対形度 RH=60±2% 恒温恒湿下で実施した。 一方実施例4及び5で得られた防湿能を有する 抗菌性ゼオライト組成物の吸湿試験は温度 23°± 2℃、 RH = 65 ± 2 % の恒温恒湿下で実施し た。試験結果の概要を第2没に示した。表中の 比較例 1 および 2 はそれぞれ NaAgCuY および

り、一方実施例4及び5の組取物の24時間疑 **通時の吸水率は比較例2のそれの55.6%~67.5** %である。いずれの実施例で得られた抗菌性ゼ オライト組成物も防湿能又はさらに疎水性や撥 水性も充分に有することが確認された。

次に本発明により得られた防視能を有する抗 菌性ゼオライト組成物の抗菌能や殺菌力を見る ために抗菌力の評価と真菌の死蔵者の測定が寒 施された。抗菌力の評価は下記の方法によった。 被験物質を100mg/mℓ の濃度に懸濁し、デイス クにしみこませた。培地は、細菌類については ミューラー・ヒントン (Mueller Hinton) 培地、真 裏についてはサブロー 寒天培地 を使用した。 独 に 0.1me コンラージ棒で分散させ、被験デイス クをその上にはりつけた。効果の判定に際して は、細菌類は37℃、18時間で阻止帯形成の 有無を観察した。また真選は30℃、1週間後 利定した。次に資道の明城中の制定は下記の如 東瀬した。 アスペルギルス・フラバス

第 1 表 - 抗菌性セオライトの防湿化(実施例1~5) Na AgCuZ の活性化品(減圧下で 320 でに 1.5 時 - 間活性化:防湿化処理なし)の 2.4 時軽過時点 の吸水串を示したものである。

第2表 吸湿放験(実施例1~5)

実施例	抗菌性ゼオラ イトの種類	無処理を終了した防 度能を有する 抗腐性ゼオライト組成物の吸水率
1	NeagCuY	1.99%(5hr); 3.14%(10hr); 5.36%(24hr)
2	NeAgCuY	1.15%(5hr); 2.01%(10hr); 3.17%(24hr)
8	NeAgCuY	3,10%(5hr);5.05%(12hr);6.63%(24hr)
4	NaAgCuZ	3.52%(5hr); 4.94%(8hr); 11.51%(24hr)
5	Ne Ag CuZ	5.20%(5hr); 6.46%(8hr); 18.98%(24hr)
比較例:	NeAgCuY の活性化品	22.82% (24hr)
比較例 2	NaAgCu2 の活性it品	20,69 % (24hr)

比較例1の吸湿延験時の条件は前途の実施例 1~3と全く同様であり、一方比較例2のそれ は前述の実施例4及び5と全く同様である。実 施例1~3で得られた防湿能を有する抗菌性ゼ オライト組成物の 2.4 時間経送時の吸水率は比 **較例1のそれの14%~29%に抑えられてむ**

(Aspergillus flavus)およびアスペルギルス・ニガ - (Aspergillus niger) の第子整廣存 104/ml)の 1 ml を被験物質懸濁液 (50mg/ml)9 ml の中へ庄 人復駅し24時間、30℃で作用させた。その O. Limbをリプロー展天治地に分散させ、3月で で48時間後、生存個体数を測定し、死滅れる 求めた。

本発明の防湿能を有する抗菌性ゼオライト組 政物の典制的なものについての試験結果を第3 喪かよび消 4 表に例示した。第 3 表は実施例 1 (NaAgCuY) で得られた防湿能を有する本発明の 抗菌性ゼオライト組成物の抗菌性の評価に関す るものである。第3典より本例で得られた抗菌 料エスケリッチア・コリ (Eacherichia coli)、スター イロコノカス・アウレウス (Staphylococcus aureus) 及びシュードモナス・アエルギノサ

(Pseudomonas aeruginosa) の細密に行する抗菌効果 社自好であることが利用する。次に男子表は選 検謝としてAspergillus flavus おこび Aspergillus niger で対する研放中を下機側: NaAgCuY 、

特開昭62-7748(ア)

で得られた防湿能を有する本発明の抗菌性組成 物を使用して測定した場合を示したものである。

実施例 4(NaAgCuZ)、および実施例 5(NaAgCuZ) 第 3 表ならびに第 4 表に示した例定結果は本 発明の防湿性を有する抗菌性セオライト組成物 が、抗菌力の点に於て優れていることを示して いる。

第 3 喪	抗菌性の評価
試料 被驗劑	実施例 1
Escherichia coli	+
Staphylococcus aureus	+
P seudomonas aeruginosa	+

第	4表 真菌の死態	(本
接換菌	Aspergillus flavus	Aspergillus niger
1	-	94%
4	67%	96%
5	98%	100%

代理人 江 埼 光 好 代理人 在 畸 先 史 代理人 松井光夫